

أنواع الأخطاء ومصادرها :-

① الخطأ المنظم :-

تكون له قسمة محددة ويعرف عنها مختبري جميع النتائج على أخطاء بنفس المبدأ.
تكون نتيجة أخطاء في الجهاز المستخدم أو الطريقة المستخدمة أو ظروف التجربة
أو الأخطاء شخصية

② الأخطاء العشوائية :- عنها يتكرر قياس والانتفاق النتائج المتكررة معه
ومصادر الأخطاء ثلاث :-

- ① أخطاء في الجهاز
- ② أخطاء في عملية المستخدم للتخليل
- ③ أخطاء تنبع من شخص الذي يقوم بالتجربة

* التفاعلات التي لطبق فيها التخليل المجهري

- ① معايير الاحكام والقواعد ② معايير تكون المعقدات
- ③ معايير الترتيب ④ معايير التأكد والاختزال .

* المتطلبات الهامة التي يجب ان تتصف مادة لكي تستخدم مادة قياسية

- ① درجته نقاوة عالية ② الشبابة ومهترقا اتمام العوامل الجوية كالطوبى و
الحرق ③ توازن المادة يسعد معقول ④ وزنه مكانة .

4 المعايير القياسية :- ما يجب ان يتصف به المحلول :-

- ① ان يكون ثابتا على مدى طويل حتى لا يغير مستخدم الى معايير كل حين
- ② ان يكون تفاعله مع المحلل حريفاً من لقل ومنه انتظامه مع كل اضافته .
- ③ ان يكون تفاعله مع المحلل خافاً تقريباً حتى يتاح تعيين نقطة النهاية
- ④ ان يوصف تفاعله مع المحلل بمعادلة موزونة .
- ⑤ ان تتوفر وسيلة لتحديد نقطة التكافؤ ونقطة التبادل

- المحلول المنظم: هو عبارة عن حمض ضعيف ودرجة اقلية ضعيفة ودرجة
يعمل على القاء تأثير اضافة كمية قليلة من حمض متوحي او كمية قليلة من
قاعدية قوية.

- يعتبر نجاح طريقة فاجك على الخواص الكيميائية، والقبولية التي تميزها كالمحلول
الراسب والكاشف وهذه الخواص هي :-

- ① يجب ان تكون حسبات الراسب ذات ايجاد غرويه حيث يتغير كسر
ممكن لحدوث امتزاز عليه يمكن اضافة كمية صغيرة من: - الكبريتات
- ② يجب ان تكون اهتزاز الايونات الخاضعة على الراسب قويا
- ③ يجب يرتبط الكاشف بقوة بالطبقة المصادة الاولى
- ④ يجب ان تكون درجة حموضة المحلول مناسبة.

شامل

٨

الهدف الرئيسي من التحليل الكيفي التعرف على مكونات عينة ما اعتماداً على الخواص الكيماوية لهذه المكونات. ويمكن التعرف على العينات المكونة من مادة واحدة في بعض الحالات ، بإجراء بعض القياسات الفيزيائية البسيطة مثل تقدير نقطة (درجة) الانصهار أو نقطة الغليان أو تقدير الوزن الجزيئي. ويمكن تقسيم هذا النوع من الكيمياء لتحليلية الى فرعين رئيسيين :

1. تحليل المركبات غير العضوية : نظراً لان الكثير من المركبات غير العضوية لها انبثبات محسوسة في الماء ، فإن الهدف من هذا النوع من التحليل هو إجراء تفاعلات مناسبة تمكن من التعرف على الايونات التي تتكون عند وجود العينة في المحلول .
2. تحليل المركبات العضوية : نظراً لان المركبات العضوية تحتوي على الكربون بالإضافة عدد محدود من عناصر أخرى (مثل Cl, P, S, N, O, H) فإن الهدف من هذا النوع من تحليل لا يقتصر على تعيين هذه العناصر وإنما يمتد الى التعرف على المجموعات المتكونة هذه العناصر ايضاً (المجموعات الوظيفية) .

ب - الكيمياء التحليلية الكمية :

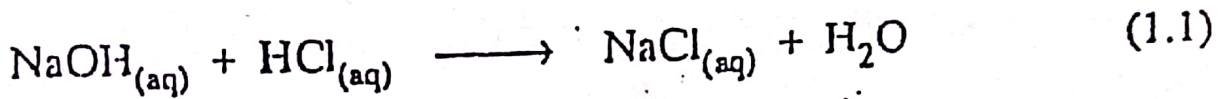
هي تعني بتقدير كميات العناصر أو النسب المئوية لها أو النسب المئوية للمركبات جوده في عينة ما . فمثلاً لتحليل كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ تقدر النسب المئوية صر الثلاثة أي الكالسيوم والكربون والاكسجين . ونظراً لان كربونات الكالسيوم مركب من تفاعل أكسيد الكالسيوم CaO وثاني أكسيد الكربون CO_2 ، فإن من الممكن أن عن تكوينه أنه .

2.1 عمليات التحليل الكمي الأساسية :

Volumetric Analysis

1. التحليل الكمي الحجمي

وفيه تقدر كمية المادة بقياس حجم محلولها أو تقدير وزنها الذي يعادل حجماً معيناً من محلول يحتوي على عدد معين من الغرامات المكافئة من مادة قياسية في لتر من المحلول .
فمثلاً يمكن تعيين كمية هيدروكسيد الصوديوم NaOH في محلول بمعايرة حجم معين من هذا المحلول بمحلول قياسي (Standard) لحامض الهيدروكلوريك HCl ، حيث يتم التفاعل تبعاً للمعادلة التالية : -

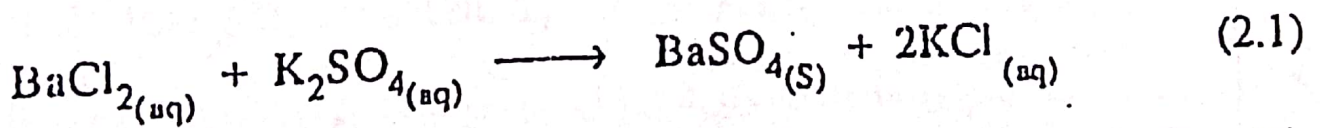


وستبحث أسس التحليل الكمي والحجمي بأنواعه المختلفة في وحدات متتالية بدءاً من الوحدة الرابعة .

2. التحليل الكمي الوزني

Gravimetric Analysis

وفيه تقدر كمية المادة في العينة بقياس وزنها بعد فصلها أو فصل أحد مكوناتها ووزنها .
فمثلاً لتقدير الكبريتات ، ترسب الكبريتات على صورة كبريتات الباريوم BaSO_4 طبقاً للمعادلة التالية :



ولتقدير النحاس ، يتم ترسيبه على صورة ثيوسيانات النحاسوز CuCNS (I) أو يرسب من محلوله على مهبط من البلاتين .

والتحليل الكمي الوزني هو موضوع الوحدة الرابعة .

3. التحليل الكهربائي الوزني

Electro - gravimetric Analysis

تستخدم هذه الطريقة بكثرة وخصوصاً في تحليل السبائك Alloys والعناصر غير الحديدية Non Ferrous Metals . وفي هذه الطريقة يفصل العنصر (مثل النحاس أو الكوبالت) أو أحد أكاسيده مثل PbO_2 أو MnO_2 على قطب (مهبط) مناسب ، نظيف .

سؤال شامل ←

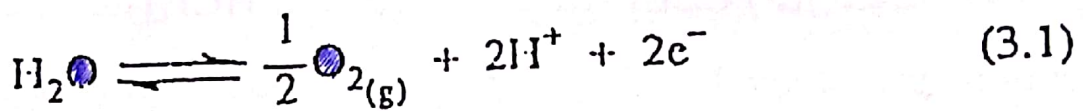
التحليل الذي يعتمد على كمية المادة في العينة بقياً - وزنها وفصل
أحد مكوناتها بطريقة فصل ← التحليل الكمي الأساسي

الطريقة في أنه يمكن هنا استبعاد احتمالات الترسيب المرافقة Coprecipitation التي تحدث في الطرق الوزنية العادية ، لأنه ينذر حدوثها إذا ضببطت الظروف العملية في الطريقة الكهربائية .

Coulometric Analysis

4. التحليل الكولومتري

لهذه الطريقة الكثير من الاستخدامات مثل تقدير وتخليق بعض المركبات العضوية أو معايرة القواعد القوية والضعيفة كولومترياً باستخدام أيون الهيدروجين المواد عند مصعد من البلاتين :



وفي هذه الحالة يجب عزل المهبط عن المحلول أو يولد أيون الهيدروجين خارجياً لمنع التداخلات من أيون الهيدروكسيد الذي يتكون عند المهبط .

ويمكن كذلك استخدام هذه الطريقة لتوليد العديد من المواد المؤكسدة التي تستخدم في تفاعلات الأكسدة والاختزال . ويعتبر توليد البروم ذا أهمية خاصة ضمن المواد المؤكسدة حيث يستخدم في تقدير كثير من المواد العضوية وغير العضوية .

والمتطلبات الأساسية للتحليل بالطرق الكولومترية هو أن يتم تفاعل الأقطاب المستخدم لتقدير كمية المادة بكفاءة 100% . وتسمى الطرق الكولومترية حسب طبيعته التفاعل عند الأقطاب فإذا كانت المادة المراد تقديرها تتفاعل مباشرة عند الأقطاب سميت بالطرق الأولية Primary Coulometric Analysis أما إذا كانت المادة المراد تقديرها تتفاعل مع مادة

أخرى تتولد عند الأقطاب فإنها تسمى بالطرق الثانوية

Secondary Coulometric Analysis . والكتلة التي تعادل مكافئاً واحداً من المادة التي

تحتل كهربائياً هي وزنها الذري أو الحزني ، مقسوماً على عدد الإلكترونات المبثوقة (أو

الكاشف	اللون في الوسط الحامضي	اللون في الوسط القاعدي	مدى pH الذي يحصل فيه تغير اللون
بنفسجي الميثيل Methyl violet	أصفر	بنفسجي	0 - 2
أصفر الميثيل Methyl yellow	أحمر	أصفر	1.2 - 2.3
برتقالي الميثيل Methyl orange	أحمر	أصفر	2.9 - 4.0
أحمر الميثيل Methyl red	أحمر	أصفر	4.2 - 6.3
أزرق بروموثايمول Bromo Hymol blue	أصفر	أزرق	6.0 - 7.6
أزرق ثايمول أصفر Thymol blue	أزرق	أزرق	8.0 - 9.6
فينول فتالين Phenol phthalein	عديم اللون	أحمر	8.3 - 10
أزرق الأليزارين G Alizarin yellow G	أصفر	أحمر	10.1 - 12
عباد الشمس Litmus	أحمر	أزرق	حوالي 7

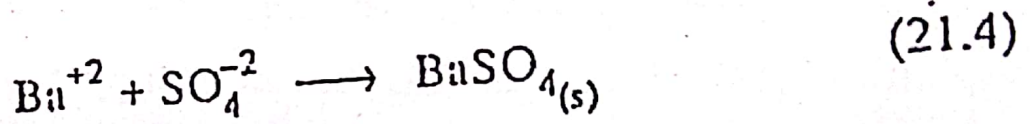
$$0.7161 = (C_6H_6Cl_6 \text{ كتلة} - 0.2795) 2.021 + C_6H_6Cl_6 \text{ كتلة} \therefore$$

$$0.1616 = C_6H_6Cl_6 \text{ غم}$$

$$\% C_6H_6Cl_6 = \% 100 \times \frac{0.1616}{0.2795} = \% 57.82$$

$$\% C_{14}H_9Cl_5 = 100 - 57.82 = \% 42.18$$

4.4 تقدير أيون الكبريتات SO_4^{2-} على شكل كبريتات الباريوم $BaSO_4$
يتم ترسيب كبريتات الباريوم في عملية التحليل الوزني لأيون الكبريتات بإضافة محلول كلوريد الباريوم إلى محلول ساخن من الكبريتات الذي سبق وخفضت درجة الحموضة فيه بإضافة HCl .



والهدف من إضافة HCl هو في الدرجة الأولى منع تكون رواسب أخرى قليلة الذائبية مثل كبريتات الباريوم وفوسفات الباريوم. حيث (أن ذائبية كبريتات الباريوم أكبر) في المحاليل الحامضية مما هي في الماء، بسبب تكون أيونات HSO_4^- ، فإن محلول حامض الهيدروكلوريك يحدد تكون راسب له حبيبات كبيرة حسب قانون Von Weima. يمكن أن يقلوث كبريتات الباريوم المترسب بالشوائب (المتبسة) (Occluded)، أو الشوائب التي تترسب مرافقة (Cocprecipitation).

ويعتمد مدى التلوث ونوع الملوثات جزئياً على طريقة الإضافة، أي من المحلولين أضيف للآخر. فإذا أضيف محلول كلوريد الباريوم إلى محلول الكبريتات، فإن ترسيب الأيونات الموجبة الأخرى في المحلول (Cocprecipitation of Cations) يكون أكثر احتمالاً.

وتحرق الورقة عند حوالي 1000°C بعد أن تكون قد تفحمت ويستمر ذلك إلى أن يحرق كل الكبريتات ، ويجب التأكد من وجود عوامل مؤكسده خلال عملية التفحم والحرق لمنع اختزال ريزون الراسب بعد ذلك ، ونقوم بالحسابات (كما في المثال الذي شرحناه في توضيح مفهوم معامل الترسيب) .

5.4 تقدير أيون الكلوريد على شكل كلوريد الفضة (AgCl) : -
يتم تقدير أيون الكلوريد بالترسيب على شكل كلوريد الفضة (AgCl) بإضافة محلول من نترات الفضة (AgNO_3) إلى محلول من الكلوريد الذي سبق تحميضه بإضافة حامض النتروجين (HNO_3) (V) .

بعد عملية التسخين لفترة من الزمن (digestion أو aging) يفضل أن تكون في مكان معتم (يفصل الراسب بالترشيح ويغسل بكمية من حامض HNO_3 المخفف كثيراً ، ثم يجفف ومن ثم يوزن .

ويجب أن يحمى الراسب من الضوء لأن كلوريد الفضة يُختزل عندما يتعرض للضوء .
وإذا اتبعت الطريقة الصحيحة في الترسيب ، يمكن التخلص من جميع مصادر الخطأ .

فعملية تحميض محلول الكلوريد هدفها منع تكون راسب الفضة من الأحماض الضعيفة مثل

الكربونات والفوسفات ، كما أن HNO_3 المستخدم يسرع عملية تخثر الراسب

(Coagulation) الذي يتكون أولاً على شكل شبه غروي . ويساعد الحامض كذلك في عملية

تنقية الراسب ، وتختفي أيونات النترات بعد ذلك أثناء عملية تجفيف الراسب .

فيها راسب غروي لذلك فإن هذا النوع من الكواشف غير مُجدٍ في وسط يحتوي على تركيز يحدث عليها نشاط الصبغة .

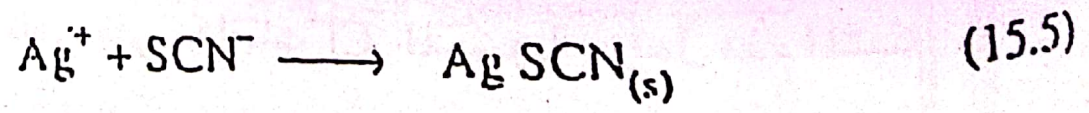
معظم كواشف الامتزاز تكون أحماضاً ضعيفة ، واستعمالها محصور في المحاليل القاعدية الى حد قليل أو المحاليل المتعادلة و حيث تكون القاعدة القرينة هي السائدة . وهناك قواعد ضعيفة تعمل ككواشف امتزاز ، وهي مناسبة للمعايرة في المحاليل الحامضية ، وهنا يعمل الكاشف بالتفاعل بين شكله الحامضي القرين ، وبين حبيبات الراسب المشحونة بشحنة سالبة .

وأخيراً فإن هناك الكثير من الكواشف التي تساعد على تفكك املاح الفضة أو تحطيمها بتأثير الضوء (photodecomposition) ، لذلك فإن هذه المعايرات تُجرى عادة في ضوء خفيف .

3.2.5 طريقة فولهارد (تكون معقد ملّون)

Volhard method (formation of colored complex)

يُستعمل محلول قياسي من /ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN/ لمعايرة الفضة بطريقة فولهارد (نسبة الى العالم فولهارد عام 1874)



يُستعمل كاشف الحديد (III) الذي يعطي لوناً أحمر لخليط المعايرة عندما يصبح أيون

2.5 الكشف عن نقطة النهاية في معايرات الترسيب :-

هناك عدة طرق معروفة لتحديد نقطة التكافؤ في معايرات الترسيب ، فمنها ما يعتمد على قياس الجهد الكهروكيميائي ، وهي تحتاج عادة إلى وقت طويل ، لذلك كثيراً ما يلجأ إلى الطرق التي تعتمد على ملاحظة التغير في اللون الناتج عند استعمال كواشف معينة . وهذه الطرق سريعة ولا تحتاج إلى وقت طويل ، وسيقتصر الحديث عليها فقط .

1.2.5 . طريقة مور (تكون راسب ثان) Mol. Method

طورت هذه الطريقة من قبل العالم (K.F.Mohr) عام 1855 . وهي تعتمد على تكون راسب ثان ملون ، وهو غير الراسب الذي يتكون أثناء المعايرة . وتستعمل هذه الطريقة لمعايرة الكلوريد و البروميد مع محلول نترات الفضة . قياسي باستخدام أيونات الكرومات CrO_4^{2-} في وسط متعادل أو قاعدي خفيف

وفي معايرة الكلوريد بنترات الفضة مثلاً تُضاف كمية بسيطة من كاشف الكرومات إلى محلول المحلل (الكلوريد) ويُعابير المحلول بمحلول نترات الفضة بإضافته تدريجياً ويتكون راسب $AgCl$ الأبيض ، وبعد الوصول إلى نقطة التكافؤ ، أي بعد أن تتساوى مكافئات الفضة والكلوريد ، فإن إضافة المزيد من $AgNO_3$ يكون بالتفاعل مع أيون CrO_4^{2-} راسباً بنياً محمراً هو كرومات الفضة Ag_2CrO_4 وتحسب تراكيز الأيونات عند نقطة التكافؤ من ثابت حاصل الذائبية لكل من $AgCl$ ، Ag_2CrO_4 .

$$AgCl : K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10} = [Ag^+] [Cl^-] \quad (9.5)$$

$$Ag_2CrO_4 : K_{sp} = 1.2 \times 10^{-12} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \quad (10.5)$$

وعند نقطة التكافؤ يكون تركيز أيون الفضة مساوياً لتركيز أيون الكلوريد أي أن

$$[Cl^-] = [Ag^+]$$

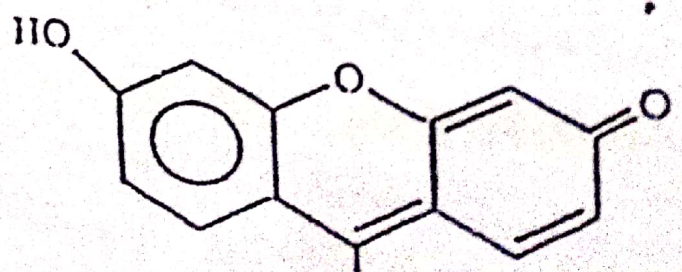
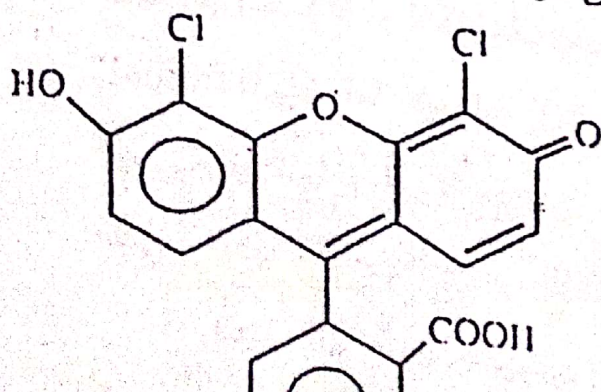
$$K_{sp} = [Cl^-]^2$$

2.2.5 طريقة فاجان (كواشف الامتزاز)

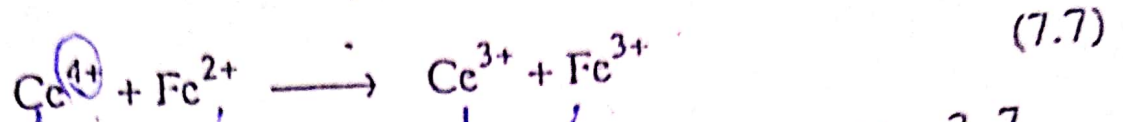
طورت هذه الطريقة على يد العالم K. Fajan عام 1920 وتعتمد على استعمال كواشف الامتزاز. وكاشف الامتزاز هو أحد الأصباغ العضوية الذي يمتز على سطح الراسب الناتج خلال معايرة الترسيب، وفي الحالة المثالية يجب أن يحدث الامتزاز عند نقطة التكافؤ، ويتغير لون الكاشف بمجرد حدوث الامتزاز.

ومن أهم كواشف الامتزاز كاشف الفلورسسين Fluorescein indicator وثنائي كلور فلورسسين dichlorofluorescein ورباعي بروموفلورسسين (إيوسين) (eosin) tetrabromo fluorescein. والشكل (3.5) يوضح بناءات هذه الكواشف. والفلورسسين كاشف نموذجي للامتزاز ويفيد في معايرة أيون الكلوريد مع نيترات الفضة. والفلورسسين حامض في المحلول المائي، ويتفكك جزئياً ليعطي أيون الفلورسينات (Fluoresceinate) الذي يكون لونه أصفر مخضراً في الوسط الذي تتم فيه المعايرة، أما راسب فلورسينات الفضة فيكون أحمر اللون، وله ذاتية محدودة، وبالنسبة لتركيز الكاشف فيجب لفلورسينات الفضة أن تكون قيمته بحيث لا يؤدي إلى تجاوز ثابت الذاتية لفلورسينات الفضة.

الشكل (3.5) بناءات بعض كواشف الامتزاز:

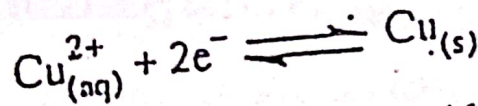


وهنا لا حاجة لضرب أي من المعادلتين بعامل لأن عدد الإلكترونات المفقودة مساوٍ لعدد الإلكترونات المكتسبة ، اذك نحصل على التفاعل الخاوي (4.7) بجمع المعادلتين (5.7) و (6.7) ، مما يؤدي إلى اختفاء الإلكترونات من الطرفين .

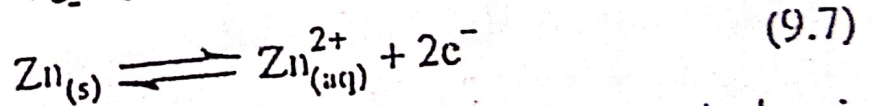


2.7. الخلايا الكهروكيميائية - اختزال

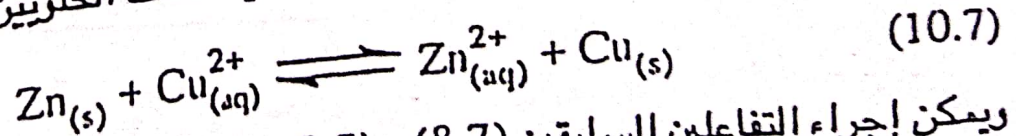
1.2.7 تفاعلات الأكسدة - الاختزال في الخلايا الكهروكيميائية .
تحدث تفاعلات الأكسدة - الاختزال أحياناً بحيث يتم الانتقال المباشر للإلكترونات من لمانح إلى المستقبل ، فمثلاً إذا غُمس قضيب من الخارصين في محلول يحتوي على كبريتات نحاس (II) ، CuSO_4 ، تهاجر أيونات النحاس (II) إلى سطح الخارصين ويحدث لها اختزال .



وفي المقابل تحدث أكسدة لكمية مكافئة من الخارصين :



ونحصل على معادلة العملية الكلية بجمع التفاعلين نصف الخللين .



ويمكن إجراء التفاعلين السابقين (8.7) ، (9.7) كل على حدة ، في وعاء خاص ، ويوضح كل (1.7) ذلك .

والموصل الخارجي يعمل كوسيلة لانتقال الإلكترونات من الخارصين إلى النحاس ، ولكن لا الانتقال للإلكترونات يجب أن لا يستمر طويلاً لأن استمرار انتقال الإلكترونات في نفس اتجاه يحدث حالة من عدم الاتزان ، فعند انتقال الإلكترونات من الخارصين إلى النحاس كون أيونات موجبة على سطح الخارصين تمنع انتقال المزيد من الإلكترونات .

1. ارتفاع درجة الحرارة فإنه الموصلية الكهربائية للصلب الكتروليتية
 2. اهتزاز الجزيئات
 3. تقل المقاومة

تفاعل النحاس - الخارصين السابق يستمر التفاعل وانتقال الالكترونات حتى يحدث الاتزان وعندها يتلاشى التيار الكهربائي وتصبح قيمته صفراً .



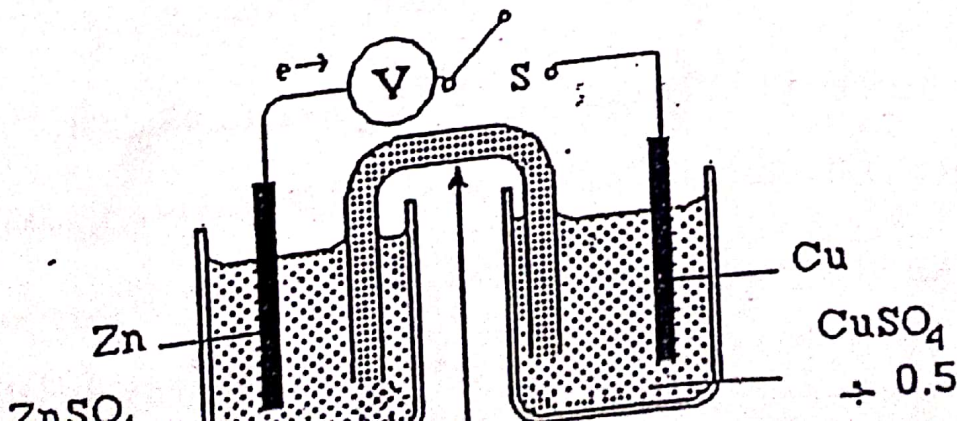
140
150

2.2.7 الخلايا الغلفانية والخلايا الكتروليتية .

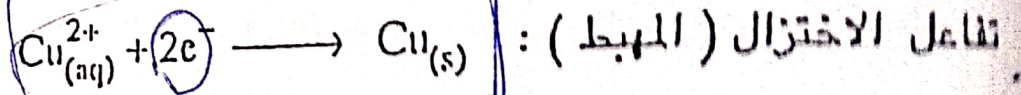
Galvanic and Electrolytic cells

الخلية الغلفانية هي الخلية التي يحدث فيها تفاعل كيميائي تلقائي ويكون مصحوباً بتوليد طاقة كهربائية مثل تفاعل الخارصين والنحاس (II) السابق ذكره . وهي تختلف عن الخلية الكتروليتية التي تحتاج الى مصدر خارجي للطاقة أو التيار الكهربائي حتى يحدث التفاعل ، لأنه غير تلقائي . فإذا اردنا حدوث التفاعل العكسي أي ذوبان النحاس وترسب الخارصين ، يجب ادخال بطارية أو أي مصدر خارجي للطاقة الكهربائية في الدائرة الخارجية لاجبار الالكترونات على السير في الاتجاه العكسي خلال الموصل الخارجي .

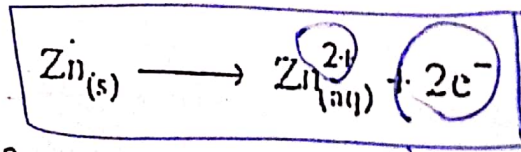
وتتكون الخلية الغلفانية لتفاعل الخارصين والنحاس (II) من كأس يحتوي على قضيب من الخارصين الغمر في محلول ZnSO_4 0.5 ج ، وكأس آخر يحتوي على قضيب نحاسي ، غمر في محلول CuSO_4 0.5 ج . كما يربط بين المحلولين جسر ملحي من KCl . ويوصل انفصليان بسلك توصيل يمر عبر مقياس للجهد (فولتميتر) ، الشكل (2.7) .



إذا قرأنا فرق الجهد لهذا التفاعل من الفولتميتر نجد أنه 1.1 فولت . وتظهر دلائل حدوث التفاعلات في الكأسين ففي الكأس التي تحتوي على النحاس نلاحظ تغير لون قضيب النحاس بترسيب النحاس الجديد عليه ، وكذلك نلاحظ بعد فترة ان لون محلول كبريتات النحاس (II) الأزرق قد خفت شدته . والقضيب الذي تحدث عليه عملية الاختزال يسمى قطب المهبط (Cathode) وهو الذي تتجه نحوه الأيونات الموجبة (الكاتيونات) بينما يدعى القطب الآخر الذي تحدث عليه عملية الأكسدة بالمصعد (anode) ، وهو الذي تقدم اليه الأيونات السالبة (الانيونات) .



ونتحقق من حدوثه بزيادة وزن قضيب النحاس ، ونقص تركيز Cu^{2+} في المحلول .
تفاعل الأكسدة (المصعد) .



نكتشف عنه بنقصان وزن قضيب الزنك ، وزيادة تركيز Zn^{2+} في المحلول .

3.2.7 جهد القطب : جهد قطب معين هو الجهد لعملية نصف خلية الاختزال . أما جهد الخلية فهو الفرق بين جهدي قطبين أحدهما المهبط والآخر هو المصعد . فمثلاً لخلية Cu / Zn

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

(11.7)

حيث E_{Cu} هو جهد قطب النحاس الذي يعمل كمهبط ، E_{Zn} هو جهد قطب الزنك الذي يعمل كمصعد . وهناك عبارة أشمل لجهد الخلية وهي :
$$E_{\text{خلية}} = E_{(\text{مهبط})} - E_{(\text{مصعد})}$$